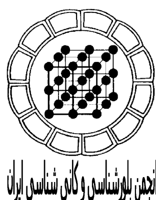
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران



مقاله پژوهشی

سال سی‌ام، شمارهٔ اول، بهار ۱۴۰۱، از صفحهٔ ۱۷۹ تا ۱۸۸

بررسی اثر عامل احیاء شیمیایی بر سنتز و ویژگی‌های ساختاری ترکیب‌های دوبعدی WO_3-TeO_2 و MoO_3-TeO_2

علی شیرپای [۱]، محمدمهدی باقری محققی [۲*]

۱- گروه فیزیک، مرکز علوم پایه، دانشگاه پدافند هوایی خاتم‌الانبیاء(ص)، تهران، ایران
۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران .

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۳/۲۹، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۶/۳۱)

چکیده: تهیه نانو ساختارهای دوبعدی WTe_2 و $MoTe_2$ به روش‌های سنتز از محلول شیمیایی اهمیت بسیاری دارد. در روش‌های مختلف سنتز، از پیش ماده‌ها و غلظت‌های متفاوت استفاده می‌شود. در این پژوهش، ترکیب‌های دوتایی WO_3-TeO_2 و MoO_3-TeO_2بر پایه واکنش احیاء شیمیایی از محلول، با دو عامل احیاء: بوروهیدرات سدیم ($NaBH_4$) و هیدرازین در جو گاز ازت تهیه شدند. ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها پس از احیاء شیمیایی بررسی شدند. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که در ترکیب دوتایی WO_3-TeO_2، پس از احیاء شیمیایی با $NaBH_4$، قله‌های پراش ترکیب‌های TeO_2 و WO_3 بطور مستقل تشکیل شده‌اند و پس از پازپخت درحضور هیدرازین، شدت آنها به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. بر پایه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، ریختار نمونه‌ها بصورت نانوذرات کروی شکل یکنواخت است. در ترکیب MoO_3 -TeO_2 با احیاء شیمیایی، فازهای دیگر Te_2O_5 و $TeMo_5O_{16}$ تشکیل می‌شوند و ریختار نانوذرات به شکل‌های شبه کره، میله‌ای و چندوجهی بوده که بیانگر تشکیل فازهای ترکیبی است. همچنین پیوندهای شیمیایی ترکیب‌ها و گاف انرژی نمونه‌ها به روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، و UV-Vis بررسی شدند.

واژه‌های کلیدی: *واکنش احیاء شیمیایی؛ ویژگی‌های ساختاری WO_3-TeO_2؛ ویژگی‌های ساختاری MoO_3-TeO_2؛ ویژگی‌های اپتیکی؛ گاف انرژی.*

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.1.14.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.1.179]

مقدمه

به تازگی، نانو ساختارهای دوبعدی کالکوژنی WTe_2 و $MoTe_2$ در فازهای مختلف به عنوان عایق‌های توپولوژیک، عایق‌های گرمایی و قطعه های الکترونیکی و اسپینترونیک مورد توجه قرار گرفته‌اند. اکسیدهای MoO_3، WO_3 و TeO_2 به صورت ترکیبی با مواد دیگر نیز برای کاربردهای مختلف بررسی شده‌اند. ترکیب‌های شیشه‌ای دربردارنده TeO_2 دارای ویژگی های برتر نسبت به سایر ترکیب‌های شیشه‌ای هستند و با افزودن اکسیدهای فلزات واسط، می‌توان محدودیت‌های کاربردی آن را کاهش داد [۱-۵].

تری اکسید تنگستن (WO_3) به رنگ زرد ملایم، به دلیل جذب مناسب در ناحیه مرئی طیف خورشید، استحکام و پایداری شیمیایی بالا در کاربردهای فوتوکاتالیزوری و سلول‌های فوتوالکترو شیمیایی (PEC) استفاده می شود [۶]. از دیگر مزایای WO_3، پایداری آن در برابر خوردگی سریع و کاربرد آن در فوتوآندها است. افزون بر این، WO_3 برای ساخت پیوندهای PECs همجنس با موفقیت به کار رفته [۷]. گاف انرژی WO_3 در گستره طیف خورشید قرار دارد و این ماده برای فعالیت فوتوکاتالیزوری و رسانش فوتوکاتالیزوری مناسب است [۸-۱۱]. MoO_3 یک اکسید نیمرسانای فلزات واسط و دارای چند ساختار بلوری، شامل فازهای راستگوشی (α - MoO_3)، تک‌میلی (β -MoO_3) و ششگوشی (h- MoO_3) است که به

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۶۲۰۲۱۴۱، نمابر: ۰۲۳۳۵۲۲۰۳۸۴، پست الکترونیکی: bmohagheghi@du.ac.ir

ترتیب از نظر ترمودینامیکی پایدار، شبه پایدار و نیمه پایدار هستند. MoO_3 یک نیمرسانای ذاتی از نوع n بوده و برای آن، گاف انرژی مستقیم حدود ۳eV و نیز گاف انرژی غیرمستقیم حدود ۳٫۵۵ eV گزارش شده است [۱۳،۱۲].

همچنین، TeO_2 دارای فازهای β-TeO_2 با ساختار راستگوشی و α-TeO_2 با ساختار چارگوشی و یک فاز نیمه پایدار γ-TeO_2 است. α-TeO_2 در فشار بالا به β-TeO_2 تبدیل می‌شود. یاخته یکه، هر دو فاز α و β دارای چهاراتم Te با اتم‌های اکسیژن در چهار گوشه‌ی یک دوهرمی سه گوشی است [۱۴].

بطور کلی، برای یک ترکیب دو مولفه‌ای شامل عناصر مختلف X و Y، نیروهای پیوندی X-X، Y-Y و X-Y در انرژی بستگی مشارکت دارند. دو نوع ذره با ضرایب فیزیکی مختلف چون ثابت همیکر[1] و بار سطحی متفاوت در ترکیب حضور دارند. به طور همزمان، عامل‌هایی چون کسر پکیدگی و نسبت انرژی کل ذرات در ترکیب، بر سیستم کلوئیدی اثر می‌گذارند. پایداری سیستم چندگانه نه تنها به بسیاری از عامل‌های اساسی چون ماهیت حلال و ذرات، قدرت پیوند یونی و اندازه و بار ذرات بستگی دارد، بلکه به برهمکنش‌های بین ذرات، از جمله نیروی‌های الکتروستاتیکی و واندروالس نیز وابسته است [۱۵]. از این رو با انتخاب WO_3، MoO_3 و TeO_2 به عنوان مولفه‌های X و Y، عوامل مختلفی در شکل‌گیری ترکیبات نهایی نقش دارند. این مواد، گزینه‌های مناسبی به عنوان ناخالصی و فلز میزبان در کاربردهای مختلف هستند.

در سال‌های اخیر، جنبه‌های مختلف ترکیب دوتایی WO_3-TeO_2 از جمله حفاظت در برابر تابش رادیویی [۱۶]، ویژگی‌های گرمایی، آلایش، ضریب جذب گروه هیدروکسیل، افت جذب در شیشه و پایداری گرمایی بلور [۱۷]، ریزساختار و ویژگی‌های گرمایی آنها [۱۸] بررسی شده است.

در ترکیب دوتایی TeO_2-MoO_3، چگونگی قرارگیری اتم‌های Mo به مقدار MoO_3 بستگی دارد. اگر ترکیب شامل کمتر از ۲۵ درصد Mo باشد، بخشی از ساختارهای MoO_6، با Te چندوجهی پیوند کوتاه Te-O-Mo برقرار می‌کنند. با افزایش غلظت MoO_3 تا ۴۰ درصد، واحدهای TeO_4 به واحدهای TeO_3 تبدیل شده و در نتیجه مقدار اکسیژن غیرپیوندی در شبکه افزایش می‌یابد که منجر به کاهش پایداری ترکیب می‌شود. برای همه ترکیب‌ها، افزایش مقدار اکسیژن غیرپیوندی نیز به تعداد پیوندهای دوگانه Mo = O و مختصات یون Mo بستگی دارد. افزایش غلظت به بیش از ۴۰ درصد، با تبدیل از Mo^{4+} به یون‌های Mo^{6+} همراه است که در نتیجه مقدار اکسیژن غیرپیوندی کاهش می‌یابد. در این زمینه، انتخاب MoO_3 به عنوان یک اکسید فلزی بلوری فعال در ترکیب‌های ممکن است نقش "اتصال داخلی"[2] دوتایی، در شبکه میزبان، داشته باشد. انتظار می‌رود که در ترکیب دوتایی MoO_3-TeO_2 سازوکار رسانایی، بر پایه ظرفیت‌های مختلف یون‌های Mo بوده و از این رو، انرژی فعال‌سازی نسبت به ترکیب شیشه‌ای وانادیومی بیشتر باشد [۲۰،۱۹]. به تازگی، بیشتر ترکیب‌های دوتایی MoO_3-TeO_2 برای استفاده در ترکیب شیشه‌ای به روش ذوب فلزات تهیه شده و ویژگی‌های الکتریکی و اپتیکی آنها بررسی و گردیده است [۲۰-۲۴].

اغلب برای سنتز ترکیب‌های دوتایی، روش ذوب پودرهای با خلوص بالا در دماهای به نسبت بالا که پرهزینه است به کار می‌رود. روش دیگر سنتز نانوساختارهای ترکیب‌های دوتایی بر اساس احیاء محلول‌های شیمیایی است که از نظر دمای سنتز پایین، فرایندهای ساده و ارزان بودن مواد اهمیت دارد. البته در فرایندهای سنتز امکان ورود برخی مواد ناخواسته وجود دارد که در مراحل شستشو مقدار آنها کاهش می‌یابد. نویسندگان پژوهش‌هایی پیرامون اثر پیش ماده متفاوت در شکل‌گیری فازهای ترکیبی به روش واکنش حالت جامد و احیا شیمیایی، بر ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی ترکیب‌های دوتایی WO_3-TeO_2 [۲۶،۲۵] و همچنین اثر pH و دما بر شکل‌گیری ترکیب سه‌تایی $TeMo_5O_{16}$ [۲۷] انجام داده‌اند. از کاربردهای مهم احیای شیمیایی در ترکیب‌های دوتایی WO_3-TeO_2 و MoO_3-TeO_2 رسیدن به مواد دوبعدی مهم WTe_2 و $MoTe_2$ در شرایط ویژه‌ای است از این رو در این پژوهش، ترکیب‌های دوتایی WO_3-TeO_2 و MoO_3-TeO_2 به روش واکنش گرمایی حالت جامد سنتز شده و پس از احیاء شیمیایی در دو مرحله، ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی ترکیب‌های دوتایی و سه‌تایی ایجاد شده، بررسی شد.

سنتز

در این پژوهش، برای سنتز نانوپودرهای ترکیب‌های دوتایی WO_3/TeO_2 و MoO_3/TeO_2 از روش واکنش احیاء شیمیایی استفاده شد. برای سنتز اکسید دوتایی WO_3-TeO_2 ، محلول WO_3 و TeO_2 در دو ظرف جداگانه تهیه شد، بطوری که

1- Hamaker constant

2- Intercalation

WO_3 در محلول آب دوبار یونیزه + آمونیاک + هیدرازین و TeO_2 را در محلول آمونیاک + اسید نیتریک جوشان حل شدند. در این فرآیند، WO_3 در محلول تقریباً حل شد و محلول به رنگ شیری مات تبدیل گردید. سرانجام، محلول دربردارنده TeO_2 به محلول شامل WO_3 اضافه شد. سپس مرحله نخست احیا در بشر سه دهانه با افزودن $NaBH_4$ (۰/۵ مولار) با آهنگ ۲۰ قطره در دقیقه به محلول دربردارنده WO_3/TeO_2 در محیط گاز ازت انجام شد. در اثر احیاء شیمیایی، رسوب سیاه رنگ تشکیل شد که پس از پالایش با عبور دادن آن از صافی و ۳ مرتبه شستشو با اتانول در دمای $^{\circ}C$ ۵۰ خشک گردید. مرحله دوم احیای پودر به دست آمده با بازپخت در جو گاز نیتروژن و درحضور بخار هیدرازین در دمای $^{\circ}C$ ۲۳۰ به مدت ۱ساعت انجام شد.

نمونه پس از مرحله نخست احیا با $NaBH_4$ نمونه -WO_3-TeO_2-A و پس از مرحله دوم احیا با هیدرازین -WO_3/TeO_2-B نامگذاری شد.

برای سنتز ترکیب اکسید دوتایی MoO_3-TeO_2 ، نخست MoO_3 در محلول آب دوبار یونیده، آمونیاک و TeO_2 در اسید نیتریک+آمونیاک در دو بالن جدا حل شدند. سپس محلول MoO_3 به محلول TeO_2 افزوده شد. محلول به دست آمده در بشر سه دهانه ریخته شد و مرحله نخست احیاء شیمیایی محلول در با $NaBH_4$ در حضور گاز ازت انجام شد. در اثر احیای شیمیایی، رسوبی سیاه رنگ تشکیل شد که پس از پالایش و عبور دادن از صافی و ۳ مرتبه شستشو با اتانول در دمای $^{\circ}C$ ۵۰ خشک گردید. مرحله دوم احیا با بازپخت پودر در جو گاز نیتروژن و بخار هیدرازین در دمای $^{\circ}C$ ۲۳۰ به مدت ۱ساعت انجام شد.

نمونه پس از مرحله نخست احیاء با $NaBH_4$ نمونه MoO_3-TeO_2-A و پس از مرحله دوم احیاء با هیدرازینه MoO_3-TeO_2-B نامگذاری شد.

مشخصه‌یابی

همه نمونه‌های سنتز شده با پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) مدل D8 Advance Bruker با طول موج تابشی $\lambda = 0.15406$ nm، در دانشگاه دامغان ، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 TESCAN در شرکت آریا الکترون اپتیک، طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) دوپرتوی PerkinElmer در محدوده $400\text{-}4000\ cm^{-1}$ و طیف سنج UV-Vis در دانشگاه دامغان، مشخصه‌یابی ساختاری و اپتیکی شدند.

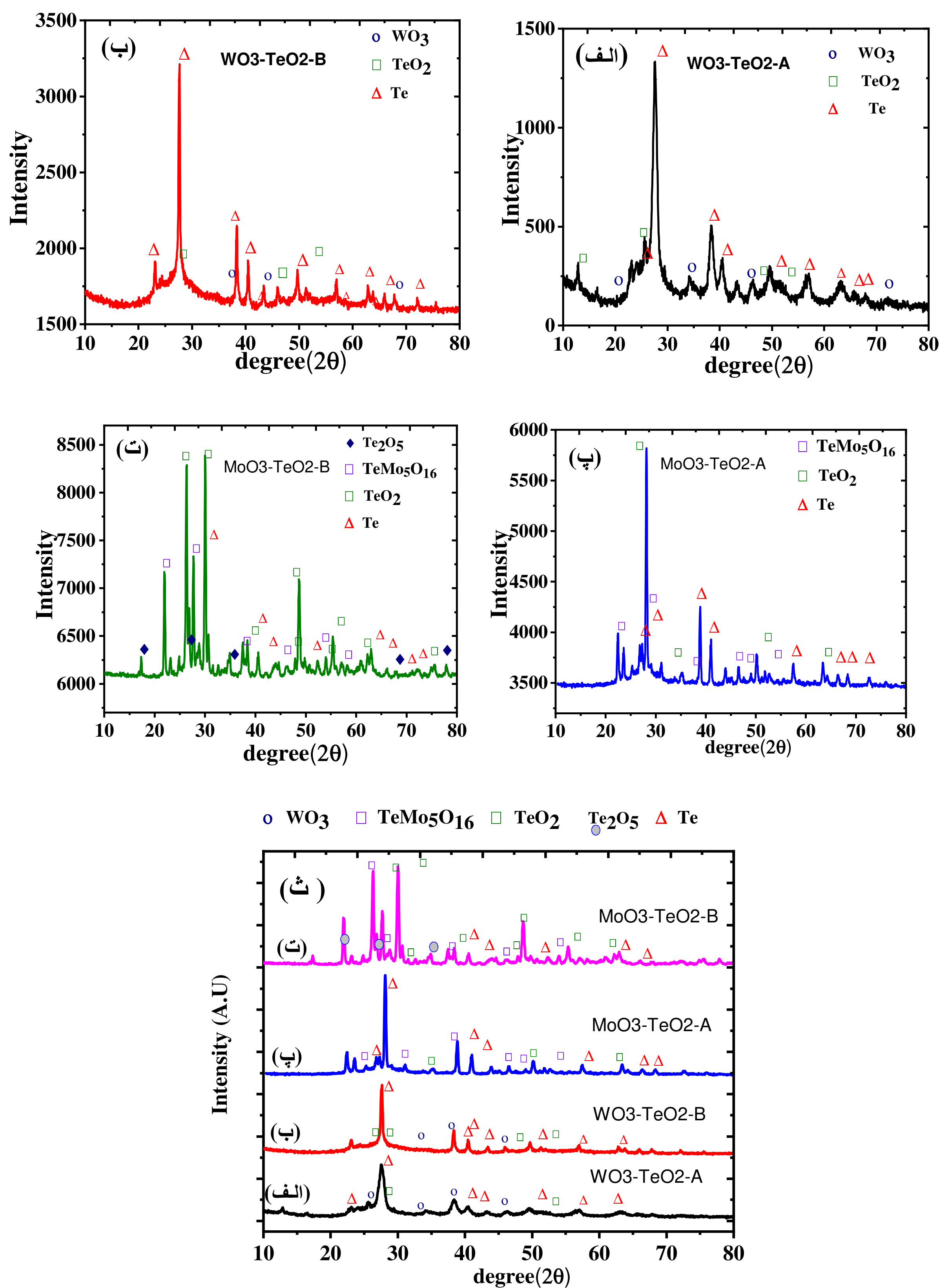
بحث و بررسی

مشخصه یابی ساختاری

الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های سنتز شده WO_3-TeO_2 و MoO_3-TeO_2، پس از مرحله نخست و مرحله دوم احیا در شکل ۱ نشان داده شده است. دیده می‌شود که نمونه سنتز شده ترکیب دوتایی WO_3-TeO_2 دارای فازهای WO_3، TeO_2 و Te است. البته، با توجه به روش سنتز، وجود فازهای دیگر از اکسید تلوریوم چون Te_4O_8، Te_2O، TeO_3، و فازهای ناپایدار اکسید تنگستن چون WO_2، $WO_{2.72}$، $W_{17}O_{47}$، $W_{18}O_{49}$، W_5O_{14}، W_4O_{12}و W_3O_8 با درصدهای کم در فراورده نهایی وجود دارد. قله‌های شدید در شکل ۱ نشان می‌دهند که در سنتز WO_3-TeO_2، فاز تلوریم ماده غالب است و ماده احیا کننده درصد بیشتری از اکسید TeO_2 را بخاطر اختلاف الکترونگاتیوی کم تلوریوم و اکسیژن احیاء نموده است. همچنین دیده می‌شود که در نمونه سنتز شده ترکیب دوتایی MoO_3-TeO_2 پس از مرحله نخست بازپخت، فاز غالب اکسید TeO_2 است.

با احیاء دوباره نیز می‌توان بین دو ماده اکسیدی متفاوت واکنش شیمیایی ایجاد نمود. از این رو با مرحله دوم احیا، بازپخت در حضور هیدرازین و جو گاز ازت، با کاهش اکسیژن در ترکیبات دوتایی سنتز شده، ایجاد ترکیب‌های دیگر نیز ممکن می‌گردد. چنان که در شکل ۱ دیده می‌شود، احیای دوم اثر مهمی بر ترکیب دوتایی WO_3-TeO_2 نداشته و فقط شدت قله‌ها را کمی تغییر داده است. این در حالی است که پس از احیای مرحله دوم، ترکیب دوتایی MoO_3-TeO_2 فازهای جدید Te_2O_5 و $TeMo_5O_{16}$ نیز تشکیل شده است. در سنتز ترکیب دوتایی MoO_3-TeO_2 و احیا با $NaBH_4$، فاز TeO_2 سریع احیا و به Te تبدیل می‌شود. در مرحله دوم احیا، با اینکه محیط احیاء شیمیایی در جو گاز ازت بوده، اما در اثر ارتعاش-های پیوندهای مختلف در شبکه، فاز TeO_2 به Te_2O_5 تبدیل شده است. در سیستم‌های شامل دو نوع ذرات مختلف، احیاء شیمیایی ممکن است بر بلورینگی ترکیب اثر گذاشته و سبب تشکیل بلور MoO_3-TeO_2 یا آلیاژ MoO_3-TeO_2 و حتی ترکیب $TeMo_5O_{16}$ گردد.

شکل ۱ نشان می‌دهد که با مرحله دوم احیا، شدت قله‌های TeO_2 کاهش و $TeMo_5O_{16}$ افزایش می‌یابد. با کاهش اکسیژن در ترکیب $TeMo_5O_{16}$ و یا استفاده از پیش ماده‌های مناسب در سنتز شیمیایی، می‌توان به ساختار دوبعدی $MoTe_2$ دست یافت.



شکل ۱ الگوی XRD نمونه‌های (الف) WO_3-TeO_2-A، (ب)(WO_3-TeO_2 -B، (پ) MoO_3-TeO_2-A، (ت) MoO_3-TeO_2 -B، و (ث) نمودار مقایسه‌ای همه نمونه‌ها، پس از احیاء مرحله اول و دوم.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.1.14.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.1.179]

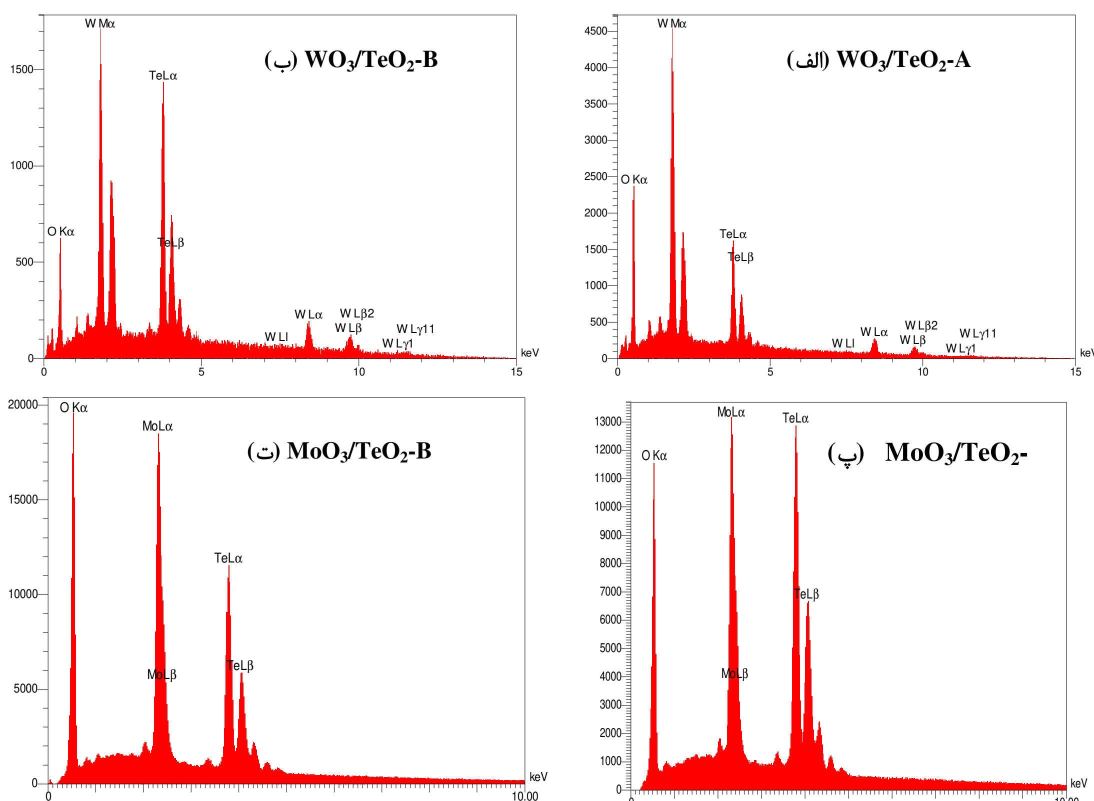
از مشکلات سنتز شیمیایی $MoTe_2$ با استفاده از پیش ماده TeO_2، احیای زود هنگام TeO_2 و اختلاف الکترونگاتیوی کم اکسیژن و Te (0/3-0/4 eV) است [۲۵]. رفع این مشکل، نیازمند تغییراتی در محیط سنتز است. یکی از این تغییرات، روش احیای شیمیایی با تغییر pH محلول است. در واقع، با تغییر pH محلول می‌توان به فازهای مهم WTe_2 یا $MoTe_2$ دست یافت.

با استفاده از نرم‌افزار XRD (HighScore Plus) می‌توان درصد فازهای تشکیل شده در هر ترکیب را بدست آورد. نتایج به دست آمده بر این اساس در جدول ۱ آورده شده است. دیده می‌شود که در مرحله دوم احیا، اکسید تلوریوم بیشتر از اکسید تنگستن تأثیر پذیرفته است. همچنین درصد ترکیب $TeMo_5O_{16}$ پس از احیای مرحله دوم کاهش می‌یابد. اگر بتوان شرایط محیطی را طوری تغییر داد که اکسیژن این ترکیب کاهش یابد و یا حذف گردد، می‌توان به ماده دوبعدی $MoTe_2$ دست یافت.

تغییر مقدار اکسیژن در ترکیب‌های دوتایی سنتز شده با طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) بررسی شد. طیف‌های EDX نمونه‌های بازپخت شده پس از مرحله اول احیاء و دوم در شکل ۲ و نتایج به دست آمده (مقدار عناصر W، Mo، Te و O) در جدول ۲ آورده شده‌اند. که پس از مرحله دوم احیا، مقدار اکسیژن در ترکیب دوتایی WO_3-TeO_2 *کاهش* قابل ملاحظه‌ای داشته و TeO_2 با بیشترین اثرپذیری به تلوریم تبدیل شده است. این در حالی است که در ترکیب دوتایی MoO_3-TeO_2 احیای مرحله دوم اثر چندانی بر مقدار عناصر ترکیب نداشته است.

جدول ۱ درصد وزنی فازهای ترکیبی حاصل از، نمونه های WO_3-TeO_2-A، WO_3-TeO_2 -B MoO_3-TeO_2-A، و MoO_3-TeO_2-B سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء براساس داده‌های XRD

نمونه	WO_3 (wt%)	$TeMo_5O_{16}$ (wt%)	TeO_2 (wt%)	Te_2O_5 (wt%)	Te (wt%)
WO_3-TeO_2-A	۴۶٫۵	-	۲۵٫۳		۲۸٫۲
WO_3-TeO_2-B	۷۱٫۷	-	۳		۲۵٫۳
MoO_3-TeO_2-A		۳۹	۶	_	۵۵
MoO_3-TeO_2-B		۳۱	۳۰	۳۲	۷



شکل ۲ طیف EDX، نمونه‌های (الف) WO3-TeO2-A، (ب) WO3-TeO2 -B و (پ) MoO3-TeO2-A، (ت) MoO3-TeO2 -B سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.1.14.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.1.179]

جدول ۲ درصد عنصری نمونه‌های WO_3-TeO_2-A، WO_3-TeO_2-B، MoO_3-TeO_2-A،MoO_3-TeO_2 -B سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء براساس داده‌های EDX.

نمونه	O (at%)	Te (at%)	Mo یا W (at%)
WO_3-TeO_2-A	۴۰٫۰۵	۴۷٫۱۲	۱۲٫۸۳
WO_3-TeO_2-B	۱۷٫۸۵	۶۹٫۸۴	۱۲٫۳۱
MoO_3-TeO_2-A	۳۹٫۱۰	۳۱٫۷۹	۲۹٫۱۰
MoO_3-TeO_2-B	۴۰٫۸۴	۲۸٫۶۲	۳۰٫ ۵۴

ریختار نانو پودرها

برای بررسی ریختار پودرها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل روبشی FE-SEM استفاده شد. فازهای TeO_2، WO_3 و Te بترتیب دارای ساختارهای چارگوشی، تک میلی یا هشت وجهی، و ششگوشی هستند. براساس تصاویر FE-SEM نمونه‌ها در شکل ۳، تقریباً همه نانوذرات بصورت نانوبلورک‌های جدا یا متصل بهم دیده می‌شوند. اندازه نانوذرات در نمونه‌های WO_3-TeO_2-A و WO_3-TeO_2-B، در گستره ۱۴۰ -۷۵ نانومتر تعیین شد. همچنین در ترکیب MoO_3-TeO_2، فازهای TeO_2، Te_2O_5، Te و $TeMo_5O_{16}$ بترتیب دارای ساختارهای چارگوشی، تک میلی، ششگوشی و هشت وجهی هستند، و بر پایه تصاویر FE-SEM، نمونه‌ها تقریباً بصورت نانو ذرات شبه کروی به هم چسبیده دیده می‌شوند. اندازه نانوذرات در نمونه‌های MoO_3-TeO_2-A حدود ۲۵ نانومتر و برای نمونه‌های MoO_3-TeO_2-B، حدود ۴۰ نانومتر تعیین شد.

ساختارپیوندهای شیمیایی

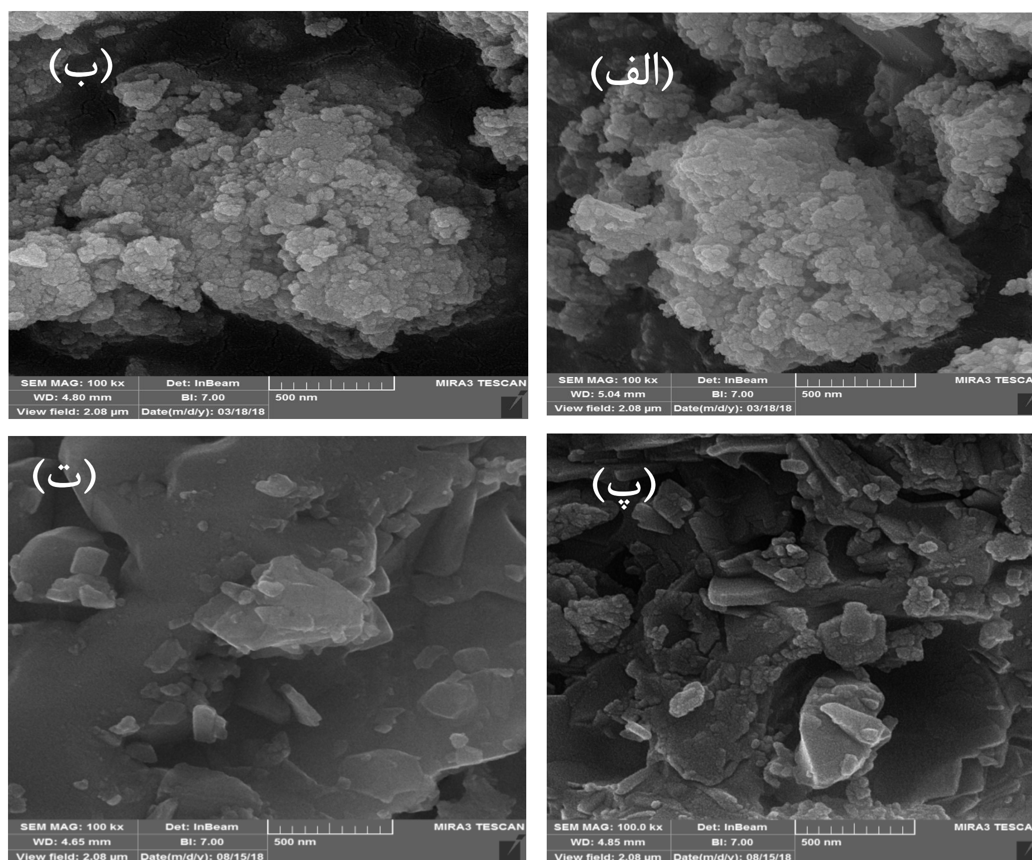
ساختار مولکولی نمونه‌های سنتز شده با طیف‌سنجی تبدیل فوریه فوروسرخ (FT-IR) بررسی شد. طیف FT-IR نمونه‌های سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیا در شکل ۴ نشان داده شده است.

در ساختار بلوری WO_3، اتم تنگستن در مرکز شبکه هشت وجهی WO_6 و اکسیژن در رأس آن جای دارد. برای چنین آرایه‌ای، ارتعاش‌های فعال از پیوندهای W = O، W-O و W-O-W هستند. بطور کلی، نوارهای FT-IR ترکیب WO_3-TeO_2 در گستره cm^{-1} ۳۵۲ – ۳۱۸ مربوط به ارتعاش W-O-W از WO_6 بوده در حالی که در گستره cm^{-1} ۴۷۰ – ۴۳۹ متناظر با ارتعاش یا تغییر طول پیوند Te-O-Te یا Te-O-W هستند. قله‌های در cm^{-1} ۶۳۸ - ۶۰۶ و cm^{-1} ۷۳۱ – ۷۰۰ مربوط به ارتعاش پیوند Te-O دو هرمي قاعده مثلثی TeO_4 و قله در گستره cm^{-1} ۷۷۶ – ۷۰۸ از ارتعاش کششی هرم قاعده مثلثی TeO_3 یا TeO_{3+1} هستند. قله در cm^{-1} ۸۵۲ – ۸۳۰ متناظر با ارتعاش W-O-W مربوط به WO_4 یا WO_6 است. قله در گستره cm^{-1} ۹۳۸ – ۹۱۲ بیانگر ارتعاش پیوند $W-O^-$ و W=O مربوط به WO_4 و WO_6 است، سرانجام قله‌های حدود ۱۴۰۰ و cm^{-1} ۱۶۰۰ بیانگر ارتعاش پیوند W-OH [۲۶] و در cm^{-1} ۱۶۴۵ – ۱۶۴۰ و cm^{-1} ۳۴۷۷ – ۳۴۷۸ بترتیب مربوط به پیوند O-H و Te-O-H هستند [۲۷]. قله‌های دیده شده در شکل ۴ با نتایج مراجع [۲۸-۳۰] همخوانی دارند.

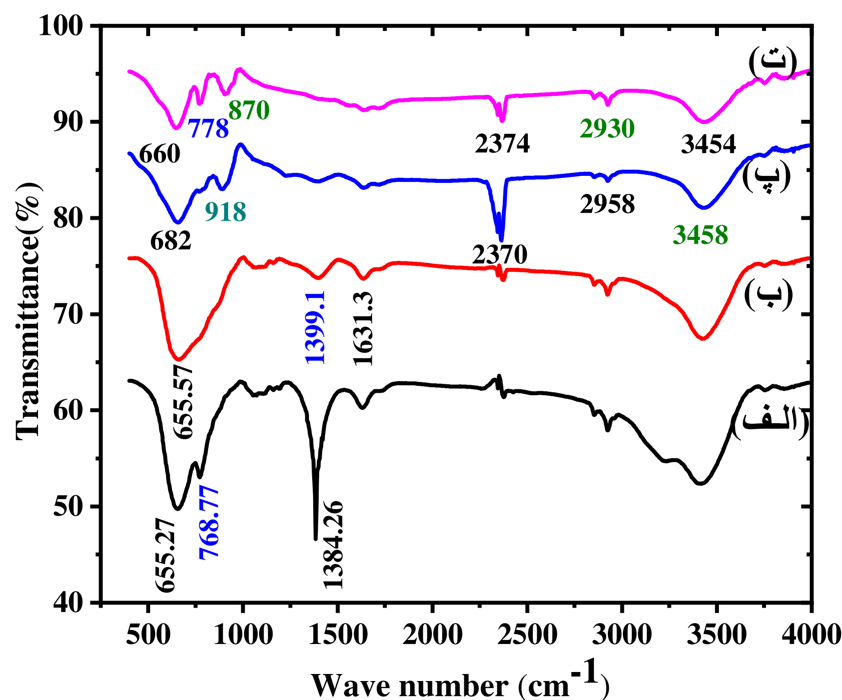
همچنین در ترکیب دوتایی TeO_2- MoO_3، قله در cm^{-1} ۶۸۲ – ۶۶۰ به ناشی از مد کششی متقارن پیوند $Te-O_{ax}$، قله در cm^{-1} ۸۰۵–۷۷۱ بیانگر ارتعاش پیوند O-Te-O و قله در cm^{-1} ۹۲۸–۹۱۰ مربوط به ارتعاش پیوند Mo-O-Te هستند [۱۹]. از آنجا که ساختار MoO_3 از چندوجهی‌های MoO_6 تشکیل شده و همچنین در فرآیند سنتز ممکن است خم‌شدن و شکستن پیوندهای Te-O-Te موجود در TeO_2 موجب تبدیل آن به ساختار TeO_4 یا TeO_{3+1} شوند، این تغییرات ساختاری ناشی از افزایش اکسیژن‌های غیر همسایه در ترکیب‌هاست. همچنین افزودن یک فلز واسط به ساختار بر پایه Te می‌تواند پیوند Te-O-Te را بشکند و به‌عنوان یک اصلاح‌کننده در شبکه عمل کرده و پیوندی شبیه Te-O-X را تشکیل دهد. این ارتعاش‌ها در سیستم ترکیب دوتایی TeO_2-MoO_3 ممکن است رخ دهد. در ترکیب دوتایی TeO_2/ MoO_3، افزایش مقدار اکسیژن‌های غیرهمسایه نیز به پیوندهای Mo = O و مختصات یون Mo بستگی دارد. با افزایش غلظت MoO_3، در اثر کاهش مقدار اکسیژن‌های غیرهمسایه انتقال از Mo^{+4} به یون‌های Mo^{+6} وجود دارد. از شکل ۴ دیده می‌شود که طیف FT-IR ترکیب دوتایی WO_3-TeO_2 پس از مرحله دوم احیا تغییر قابل ملاحظه‌ای کرده است که در نتایج XRD نیز مشاهده شد. (ترکیب WTe_2 پس از مرحله دوم احیا دیده نشد). همچنین به دلیل ترکیب‌های تقریباً یکسان ولی با درصدهای ترکیب متفاوت، نمونه‌های پس از احیای مرحله اول و دوم طیف تقریباً یکسانی دارند.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.1.14.8]

[DOI: 10.52547/ijcm.30.1.179]



شکل ۳ تصاویر SEM نمونه‌های (الف) WO_3-TeO_2-A، (ب) WO_3-TeO_2 -B و (پ) MoO_3-TeO_2-A، (ت) MoO_3-TeO_2 -B، سنتز شده پس از احیاء.



شکل ۴ طیف FT-IR نمونه‌های (الف) WO_3-TeO_2-A، (ب) WO_3-TeO_2 -B و (پ) MoO_3-TeO_2-A و (ت) MoO_3-TeO_2 -B، سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء.

گاف اپتیکی

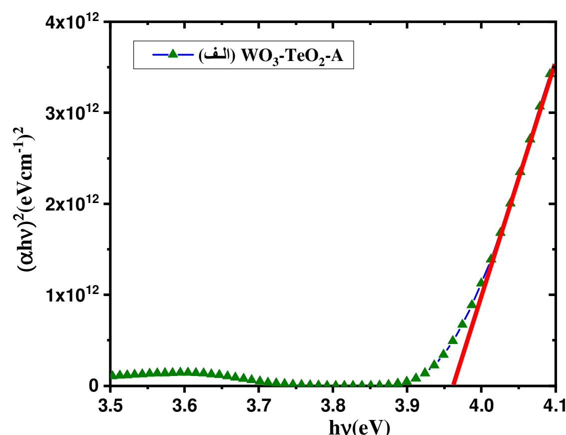
گاف انرژی (Eg) ترکیب‌های دوتایی WO_3 -TeO_2 و TeO_2- MoO_3 پس از مرحله اول و دوم احیا با رسم نمودارهای $(\alpha h\upsilon)^2$ نسبت به $(h\upsilon)$ و براساس رابطه $(\alpha h\upsilon)^2=A(h\upsilon - Eg)$ که α ضریب جذب، A یک ثابت و $h\upsilon$ انرژی فرودی است تعیین شد (شکل ۵) در جدول ۳ آورده شده که گستره تغییرات آن در eV ۳٫۹۶ - ۳٫۲۷ است. با توجه به شکل ۵ دیده می‌شود که ترکیب دوتایی WO_3- TeO_2 پس از مرحله دوم احیا، دارای دو گاف انرژی است. به عبارتی، این ترکیب پس از احیای مرحله دوم به حالت WO_3- TeO_2 تبدیل شده که گاف کوچک مربوط به TeO_2 و گاف بزرگتر مربوط به WO_3 است. همچنین در ترکیب دوتایی MoO_3/ TeO_2 پس از احیای مرحله دوم، گاف انرژی افزایش یافته، اما تغییری در ساختار بلور ایجاد نشده است که با نتایج XRD همخوانی دارد.

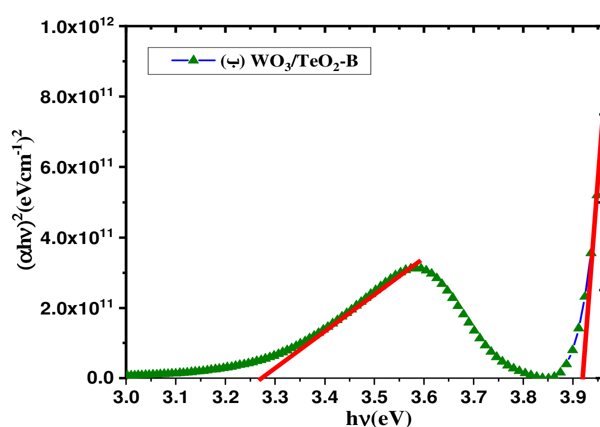
[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.1.14.8]

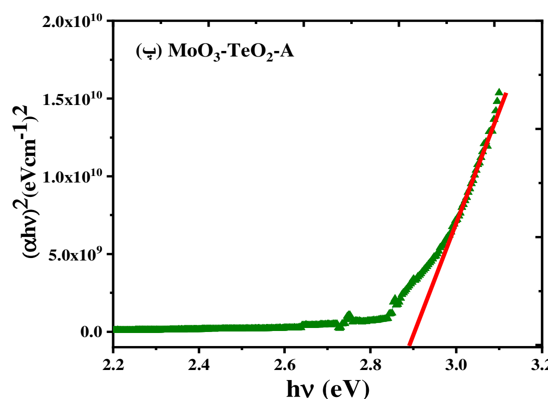
[DOI: 10.52547/ijcm.30.1.179]

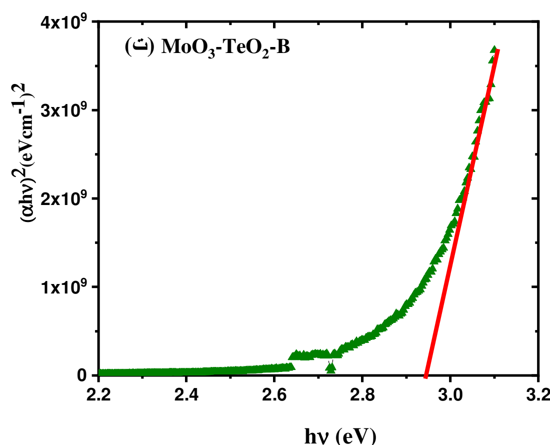
جدول ۳ مقدار گاف انرژی ترکیب‌های دوتایی WO_3-TeO_2 و MoO_3-TeO_2 پس از مرحله اول و دوم احیاء.

نوع سنتز	Eg_1 (ev)	Eg_2 (ev)
WO_3-TeO_2 - A	-	۳٫۹۶
WO_3-TeO_2 - B	۳٫۲۷	۳٫۹۲
MoO_3-TeO_2 - A	۲٫۸۴	-
MoO_3-TeO_2 - B	۲٫۹۱	-









شکل ۵ نمودار $(\alpha h\upsilon)^2$ نسبت به $h\upsilon$ برای نمونه‌های (الف) WO_3-TeO_2-A،(ب) WO_3-TeO_2 -B، (پ) MoO_3-TeO_2-A و (ت)- MoO_3-TeO_2 B، سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء.

برداشت

در این پژوهش، ترکیب‌های دوتایی WO_3-TeO_2 و MoO_3-TeO_2 بر پایه واکنش احیاء شیمیایی سنتز شدند. تهیه محلول در دو مرحله احیاء شیمیایی با بوروهیدرات سدیم و هیدرازین، انجام شد. نتایج پراش پرتو X نشان داد که پس از مرحله نخست احیاء، برای ترکیب WO_3-TeO_2 فازهای تلوریوم، اکسید تلوریوم و اکسید تنگستن تشکیل شده است و پس از مرحله دوم احیاء، امکان تشکیل فاز WTe_2 وجود دارد. در ترکیب دوتایی MoO_3-TeO_2 پس از مرحله نخست احیاء فازهای تلوریوم، اکسید تلوریوم و ترکیب سه‌تایی $TeMo_5O_{16}$ تشکیل شده‌اند و پس از مرحله دوم احیاء امکان تشکیل فازهای دیگری از جمله Te_2O_5 و $MoTe_2$ وجود دارند. در واقع از آنجا که در سنتز ترکیب دوتایی MoO_3/TeO_2 ، براحتی ترکیب سه‌تایی $TeMo_5O_{16}$ شکل گرفته است، می‌توان با بهینه کردن شرایط احیاء شیمیایی به ماده دوبعدی $MoTe_2$ دست یافت. برای رسیدن به ترکیب WTe_2 در سنتز ترکیب دوتایی WO_3-TeO_2، نیاز به جو بدون اکسیژن در دمای بالاست. همچنین ریخت‌شناسی با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد که ذرات در نانوپودرها به شکل‌های کروی و مکعبی هستند. طیف‌سنجی FT-IR تشکیل ترکیب های دوتایی WO_3-TeO_2 و MoO_3-TeO_2 پس از احیاء مرحله دوم ترکیب دوتایی را تایید کرد. نتایج طیف‌سنجی UV-vis نشان داد که در ترکیب دوتایی WO_3-TeO_2 با احیاء مرحله دوم، نوار انرژی از حالت تک گاف به حالت گاف دوگانه تبدیل می‌شود.

مراجع

[1] Mazhar N. A., Xiong J., Flynn S., Tao J., Gibson Q. D., Schoop L. M., Liang T., Haldolaarachchige N., Hirschberger M., Ong N. P., Cava R. J., *"Large, non-saturating magnetoresistance in WTe_2"*, NAT U R E, 514 (2 0 1 4) 205–208.

[2] Zeng H., Liu G.B., Dai J., Yan Y., Zhu B., He R., Xie L., Xu Sh., Chen X., Yao W., Cui X., *"Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides"*, SCIENTIFIC REPORTS, 3 (2013) 1608.

[3] Qian X., Liu J., Fu L., Li J., *"Quantum spin Hall effect in two-dimensional transition metal dichalcogenides"*, Materials and Methods, 346 (2014) 6215.

[4] R. Bhimanapati G., Lin Z. et al., *"Recent Advances in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene"*, ACS Nano, 9 (2015) 11509–11539.

[5] Chhowalla M., Shin H. S., Eda G., Li L. J., Loh K. P., Zhang H., *"The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets"*, NATURE CHEMISTRY, 5 (2013) 263–275.

[6] Oka N., Murata A., Nakamura S.I., Jia J., Iwabuchi Y., Kotsubo H., Shigesato Y., *"Visible-light active thin-film WO_3 photocatalyst with controlled high-rate deposition by low-damage reactivegas -flow sputtering"*, APL Mater., 3 (2015)104407.

[7] Yoona H., Malia M. G., Kima M., Al-Deyabc S. S., Yoon S. S., *"Electrostatic spray deposition of transparent tungsten oxide thin-film photoanodes for solar water splitting"*, Catalysis Today 260 (2016) 89–94.

[8] Wang F., Di Valentin C., Pacchioni G., *"Rational Band Gap Engineering of WO_3 Photocatalyst for Visible light Water Splitting"*، Chemcatchem, 4 (2012) 476-478.

[9] Bignozzi C.A., Caramori S., Cristino V., Argazzi R., Meda L., Tacca A., *"Nanostructured photoelectrodes based on WO_3: applications to photooxidation of aqueous electrolytes"*, Chem. Soc. Rev., 42 (2013) 2228-2246.

[10] Lewis N.S., *"Chemical control of charge transfer and recombination at semiconductor photoelectrode surfaces"*, Inorg. Chem., 44 (2005) 6900-6911.

[11] Maldotti A., Molinari A., *"Design of Heterogeneous Photocatalysts Based on Metal Oxides to Control the Selectivity of Chemical Reactions"*، Photocatalysis, 303 (2011) 185-216.

[12] Wongkrua P., Thongtem T., Thongtem S., *"Synthesis of h- and α-MoO_3 by refluxing and calcination combination: Phase and morphology transformation, photocatalysis, and photosensitization"*, Journal of Nanomaterials, 79 (2013) 702679.

[13] Maia L., Yanga F., Zhaoa Y., Xua X., Xua L., Hua B., Luoa Y., Liu H., *"Molybdenum oxide nanowires: synthesis & properties"*, Materials today, 14 (2011) 7–8.

[14] Li Y., Fan W., Sun H., Cheng X., Li P., Zhao X., *"Structural، electronic, and optical properties*

metal oxide glasses within the WO_3-MoO_3-TeO_2 system to investigate the shielding properties of radiation applications", Progress in Nuclear Energy, 104 (2018) 280-287.

[24] Mekki A., Khattak G.D., Wenger L.E., *"Structural and magnetic properties of MoO_3–TeO_2 glasses"*, Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (2005) 2493-2500.

[25] Shirpay A., Bagheri Mohaghegh M. M., *"The effect of pH and annealing temperature on $TeMo_5O_{16}$ ternarycompound: investigation of structural and optical properties"*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 91 (2019)233–245.

[26] Shirpay A., Bagheri Mohaghegh M. M., *"The effect of chemical reduction conditions on the structural and optical properties of WO_3–TeO_2 binary compounds by controlled synthesis from oxide precursors"*, Applied Physics A, 124 (2018) 627.

[27] Shirpay A., Bagheri Mohaghegh M. M., *"The precursor solution effect on the synthesis, structure, and optical properties of the WO_3–TeO_2 binary compound"*, Applied Physics A, 125 (2019) 262.

[28] Chen K., Chen Z., Wan X., Zheng Z., Xie F., Chen W., Gui X.، Chen H., Xie W., Xu J., *"A Simple Method for Synthesis of High-Quality Millimeter-Scale 1T′ Transition-Metal Telluride and Near-Field Nanooptical Properties"*, Adv. Mater., 29 (2017) 1700704.

[29] Elkhoshkhany N., Abbas R., El-Mallawany R., Fraih A. J., *"Optical properties of quaternary TeO_2–ZnO–Nb_2O_5–Gd_2O_3 glasses"*, Ceram. Int., 40 (2014) 14477–14481.

[30] Celikbilek M., E.Ersundu A., Aydin S., *"Glass Formation and characterization studies in the TeO_2–WO_3–Na_2O System"*, J. Am. Ceram. Soc., 96(5) (2013) 1470–1476.

of α, β, and γ-TeO_2", J Appl Phys., 107 (2010) 093506

[15] ZHANG X., ZHANG Y., CHEN H., GUO L., *"Effect of pH on rheology of aqueous Al_2O_3/SiC colloidal system"*, Journal of Advanced Ceramics, 3 (2014) 125–131.

[16] Sayyed M.I., Qashou S. I., Khattari Z.Y., *"Radiation shielding competence of newly developed TeO_2-WO_3 Glasses"*, Journal of Alloys and Compounds, 696 (2017) 632-638.

[17] Dorofeev V.V., Moiseev A.N., Churbanov M.F., Snopatin G.E., Chilyasov A.V., Kraev I.A., Lobanov A.S., Kotereva T.V., Ketkova L.A., Pushkin A.A., Gerasimenko V.V., Plotnichenko V.G., Kosolapov A.F., Dianov E.M., *"High-purity TeO_2–WO_3– (La_2O_3, Bi_2O_3) glasses for fiber-optics"*, Optical Materials, 33 (2011) 1911–1915.

[18] Celikbiek M., Ersundu A.E., Solak N., Aydin S., *"Investigation on thermal and microstructural characterization of TeO_2-WO_3 system"*, J. Alloys Compd., 509 (2011) 5646-5654.

[19] Gomes Jr. J. L., Piazzetta R. L. S., Gonçalves A., Somer A., Cruz G. K., Serbena F. C., Novatskia A., *"Correlation between nonbridging oxygens and the thermal and optical properties of the TeO_2–Li_2O–MoO_3 glassy system"*, J. Mater. Res., 30 (2015) 16.

[20] Manisha P., Hirota K., Tsujigami Y., Sakata H., *"Structural and electrical properties of MoO_3–TeO_2 glasses"*, J. Phys. D: Appl. Phys., 34 (2001) 459–464.

[21] Gedikoğlu N., Ersundu A.E., Aydin S., Çelikbilek Ersundu M., *"Crystallization behavior of WO_3-MoO_3-TeO_2 glasses"*, Journal of Non-Crystalline Solids, 501 (2018), 93-100.

[22] Moiseev A.N., et al., *"Production and properties of high purity TeO_2-ZnO-$Na_2OBi_2O_3$ and TeO_2-WO_3-La_2O_3-MoO_3"*, J. Opt. Mater., 33 (2011) 1858-1861.

[23] Ersundu A.E., Büyükyıldız M., Çelikbilek Ersundu M., Şakar E., Kurudirek M., *"The heavy*

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.1.14.8]

[DOI: 10.52547/ijcm.30.1.179]